

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86216

(P2000-86216A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	Z 4 K 0 3 0
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 1/30	F
9/02		9/02	B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-255515  
 (22) 出願日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(71) 出願人 000003078  
 株式会社東芝  
 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
 (72) 発明者 張 利  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝研究開発センター内  
 (72) 発明者 酒井 忠司  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
 式会社東芝研究開発センター内  
 (74) 代理人 100058479  
 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

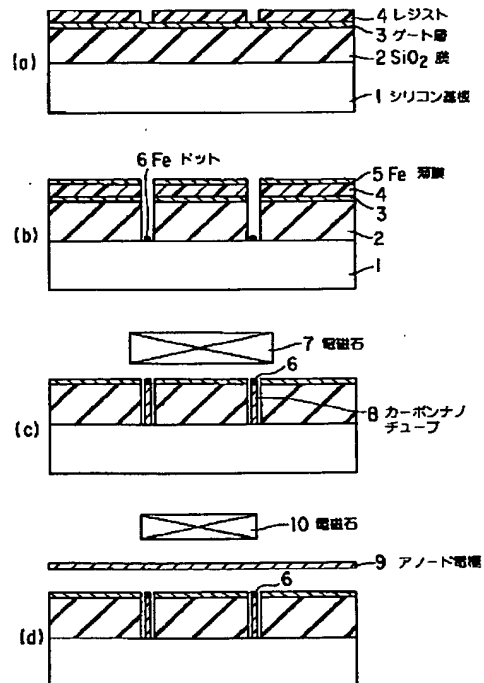
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法、電界放出型冷陰極装置およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 個々のエミッタに十分な電圧を印加し、安定した大放出電流を得る。

【解決手段】 シリコン基板1上に形成されたSiO<sub>2</sub>膜2及びゲート層3のパターニングの後にスパッタによりFe薄膜5を形成すると同時に露出したシリコン基板1表面にFeドット6を形成し、電磁石7によりFeドット6にシリコン基板1表面に対して垂直方向に磁界を印加してFeドット6を吸引しながらFeドット6とシリコン基板1間にカーボンナノチューブ8を選択的に成長させることによりエミッタ電極を形成する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体、金属又は絶縁体の基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、前記金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部に残存させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を積層して形成する工程と、前記絶縁膜及び前記金属層をエッチングして開口部を形成する工程とを含む電界放出型冷陰極の製造方法であって、

前記開口部を形成する前又は後に、磁性材料が露出するように前記基板表面に磁性材料を形成する工程と、前記基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、該金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部に残存させる工程とを含むことを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。

【請求項3】 半導体又は金属の基板上に選択的に形成されたゲート電極と、前記基板表面に形成されたエミッタ電極と、前記エミッタ電極に対向配置され、該エミッタ電極に対して正の電位が印加されて該エミッタ電極からの放出電子を捕獲するアノード電極とを具備してなり、

前記基板には多孔質層が形成され、該多孔質層の細孔中に同じ方向に配列し、かつ該多孔質層から先端が突出した複数のカーボンナノチューブにより前記エミッタ電極が形成されてなることを特徴とする電界放出型冷陰極装置。

【請求項4】 半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を順次積層して形成する工程と、前記基板、絶縁膜及び金属層をエッチングすることにより該絶縁膜及び金属層を選択的に除去して該基板を所定の膜厚だけ掘り込み開口部を形成する工程と、前記開口部に多孔質材料を埋め込み多孔質層を形成する工程と、前記多孔質層の細孔中に複数のカーボンナノチューブを同じ方向に配列させて形成する工程と、前記多孔質層を選択的に除去して前記カーボンナノチューブの先端部を突出させてエミッタ電極を形成する工程とを含むことを特徴とする電界放出型冷陰極装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パワーデバイス、ディスプレイ、陰極線管、エミッタ、ランプ、電子銃等に用いられ、優れた電流強度安定性を示すカーボンナノチューブの製造方法、電界放出型冷陰極装置およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路を中心に発達して

きた微細加工技術を用いた微小冷陰極の開発が活発に進められている。これまでに、超高周波素子、フラット・ディスプレイ、光源、センサなどの応用研究が行われており、その電子源の特徴を生かした、半導体の固体素子の限界を超えるデバイスの開発への期待が寄せられている。その典型的な例としてはC. A. Sprintにより提案された電界放出型冷陰極が知られている。

【0003】この電界放出型冷陰極の一例を図12に示す。図12に示すように、シリコン基板1上にSiO<sub>2</sub>膜2が形成され、このSiO<sub>2</sub>膜2上にはゲート層3が形成されている。そして、このSiO<sub>2</sub>膜2、ゲート層3を除去することにより露出したシリコン基板1表面にはMo等からなるエミッタ121が複数設けられている。エミッタ121はその先端部ができるだけ鋭い形状となるように、縦断面がほぼ三角となるように形成されている。

【0004】一般に、電界放出電流を高めるため、冷陰極であるエミッタ121の先端部は、曲率半径を小さくして強電界をその部分に集中させる必要がある。また、エミッタアレイの集積度を上げることも必要とされている。そのため、個々のエミッタ間の距離も小さくしなければならない。特にパワーデバイスなどの用途には大放出電流が必要とされている。

【0005】しかしながら、上述した電界放出型冷陰極では、エミッタ121の先端により電界集中させるため、エミッタ121先端部形成に際してナノオーダーサイズの制御が不可欠であるが、現在の微細加工技術では、エミッタ先端部の形状にバラツキが生じ易く、エミッタ間の距離が大きく集積度が低いため、電界放出電流の低下などの問題が生じていた。

【0006】そこで、電界放出陰極として安定した大電流放出現の実現に向けた提案のうち、カーボンナノチューブを用いた電子放出の試みがある。カーボンナノチューブとは、円筒状に巻いたグラファイト層が入れ子状になったもので、太さが数十nm以下という極めて細い径を有している。このカーボンナノチューブは前述のように元々先端の曲率半径が小さいため、このような工程を特に設ける必要がなく、簡便な工程で電子放出効率の高い電流強度安定性の優れた電資源を作製することができる。また、カーボンナノチューブは耐酸化性、耐イオン衝撃性に優れ、残留ガスのイオン化によるエミッタアレイのダメージを抑制できるため、安定した高電流放出現のエミッタアレイとして有望である。さらに、カーボンナノチューブはサイズが極微小なため、エミッタ間隔を狭くした構造とするのに好適である。

【0007】カーボンナノチューブにはこのような利点があるものの、その製造方法に関し、以下のような問題点があった。従来法としては、アーク放電法と、金属触媒を種にしてCVD法が挙げられる。

【0008】第1に、アーク放電法を用いて形成した場

合は、カーボンナノチューブのそれぞれの先端の方向が不揃いになり易く、また束ねて方向をある程度揃えることができても、ミクロ的に適度な間隔を置いて配置することが難しく、このために個々のカーボンナノチューブに十分な電圧を印加できるような構造にすることが困難であった。

【0009】第2に、Fe、Niなどの金属触媒を用いる場合、これらの金属触媒のあるところに選択的にCVD成長することができるが、この場合も、カーボンナノチューブが非常に長細く、アスペクト比が高いため、従来の技術では、生えてきたナノチューブが金属種から任意の方向に伸びて成長し、垂直に成長させることが不可能であった。

【0010】Niを金属触媒としてCVD法により成長させたカーボンナノチューブのSEM写真を図13に示す。図13(a)に金属触媒となるNiの配置を示し、図13(b)に従来のCVD法により成長させたカーボンナノチューブを示す。これらのSEM写真から、ナノチューブが金属触媒から選択成長するものの、垂直に伸びず、任意の方向に配置され、先端の方向が不揃いとなることが明らかである。従って、従来の成長法では、エミッタとして同方向に配列することが困難であり、個々のエミッタに均等に電界を掛けることが不可能であった。従って、十分なエミッション電流を得ることが困難であった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来の電界放出型冷陰極の構造は、第1にエミッタ先端形状の制御が難しく、エミッタ間の間隔が大きく、パワーデバイス等に適用できるような安定した大放出電流が得られていない。

【0012】第2に、カーボンナノチューブの場合、ナノチューブが方向を揃えることが難しく、エミッタレイとして用いる場合、個々のエミッタに十分な電圧印加が行われていないことが問題であった。従って、十分な放出電流が得られていない。

【0013】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、個々のエミッタに十分な電圧を印加し、安定した大放出電流を得ることができる電界放出型冷陰極装置およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、上記電界放出型冷陰極装置に用いられるカーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るカーボンナノチューブの製造方法は、半導体、金属又は絶縁体の基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、前記金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部

に残存させることを特徴とする。

【0015】また、本発明の請求項2に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法は、半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を積層して形成する工程と、前記絶縁膜及び前記金属層をエッチングして開口部を形成する工程とを含む電界放出型冷陰極の製造方法であって、前記開口部を形成する前又は後に、磁性材料が露出するように前記基板表面に磁性材料を形成する工程と、前記基板上に選択的に露出した磁性材料からなる金属触媒ドットに、前記基板表面に対して垂直方向に磁界を印加してカーボンナノチューブを選択的に成長させ、該金属触媒ドットを該カーボンナノチューブの先端部に残存させる工程とを含むことを特徴とする。

【0016】本発明の望ましい形態を以下に示す。

(1) 絶縁膜及び金属層を形成する前に、基板上に磁性材料からなる薄膜を形成し、絶縁膜及び金属層を選択的に除去して開口部を形成することにより、あるいは開口部を形成した後に、磁性材料を成膜し、リフトオフすることにより、基板上に選択的に磁性材料を露出させる。

(3) 磁性材料としてFe、Co、Niを用いるのが望ましいが、強磁性材料であれば何でもよい。

(4) 基板表面に対して垂直方向に磁場を印加しながら電界放出させる。

(5) カーボンナノチューブの成長方向に対して横方向の磁場印加する動作と縦方向の磁場を印加する動作とにより、磁場による電界エミッションをスイッチングする。

【0017】また、本発明の請求項3に係る電界放出型冷陰極装置は、半導体又は金属の基板上に選択的に形成されたゲート電極と、前記基板表面に形成されたエミッタ電極と、前記エミッタ電極に対向配置され、該エミッタ電極に対して正の電位が印加されて該エミッタ電極からの放出電子を捕獲するアノード電極とを具備してなり、前記基板には多孔質層が形成され、該多孔質層の細孔中に同じ方向に配列し、かつ該多孔質層から先端が突出した複数のカーボンナノチューブにより前記エミッタ電極が形成されてなることを特徴とする。

【0018】また、本発明の請求項4に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法は、半導体又は金属の基板上に絶縁膜及び金属層を順次積層して形成する工程と、前記基板、絶縁膜及び金属層をエッチングすることにより該絶縁膜及び金属層を選択的に除去して該基板を所定の膜厚だけ掘り込み開口部を形成する工程と、前記開口部に多孔質材料を埋め込み多孔質層を形成する工程と、前記多孔質層の細孔中に複数のカーボンナノチューブを同じ方向に配列させて形成する工程と、前記多孔質層を選択的に除去して前記カーボンナノチューブの先端部を突出させてエミッタ電極を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0019】本発明の望ましい形態を以下に示す。

(1) 多孔質層は、半導体又は金属からなる。

(2) 多孔質層は、陽極化成により作成する。

(3) (2)において、基板としてドーパ濃度の高い材料を用いる。

(4) カーボンナノチューブによるエミッタ電極の形成は、カーボンナノチューブを溶解させた溶液中に多孔質層を浸漬し、この多孔質層を振動させてカーボンナノチューブを多孔質層の細孔に挿入して同じ方向に配列させることにより行う。

【0020】以下の構成の発明でも本発明と同じ効果が得られる。

(1) 半導体又は絶縁体の基板と、この基板上に形成された金属層と、この金属層上に選択的に形成されたゲート電極と、前記金属層の露出した表面に同じ方向に配列し、かつ該金属層から先端が突出した複数のカーボンナノチューブにより形成されるエミッタ電極とを具備してなる。

(2) 半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、選択的エッチングにより絶縁膜を除去し、露出した半導体基板に多孔質材料からなる多孔質層を形成する工程と、多孔質層の細孔の中にナノチューブを同じ方向に配列又は成長させることによりナノチューブアレイを形成し、かつナノチューブの先端部を突出させる工程と、突出したナノチューブの先端部を包むように金属膜を成膜する工程と、金属膜にガラス基板を接着することによりナノチューブアレイをガラス基板に転写する工程と、半導体基板を所定の膜厚だけ除去し、かつ多孔質層を全部除去することによりカーボンナノチューブの先端部を突出させ、ゲート付のカーボンナノチューブエミッタアレイを形成する工程からなる。

(3) (2)において、金属膜を成膜する前に、隣接する多孔質層間に形成された基板の表面から多孔質層側面にかけて基板を酸化させてゲート絶縁膜を形成する。

【0021】(作用) 本発明(請求項1, 2)では、半導体又は絶縁体の基板上にカーボンナノチューブを選択的に成長させる際に、選択的に形成された磁性材料を基板上に形成し、この磁性材料に基板表面に対して垂直方向に磁界を印加して磁性材料を吸引しながら行う。これにより、カーボンナノチューブは、基板表面に対して垂直方向にばらつきなく成長させることができ、ミクロ的に適度な間隔をおいて配置することが可能となる。このように形成されたカーボンナノチューブをエミッタアレイとした電界放出型冷陰極装置を用いれば、個々のエミッタに均等に電界をかけることが可能となり、十分なエミッション電流を得ることができる。

【0022】また、別の本発明(請求項3, 4)では、多孔質層のナノオーダーの細孔中にカーボンナノチューブを配列することにより、カーボンナノチューブの先端方向を揃え、アスペクト比の高いエミッタアレイを高密度に配列でき、安定した高電界放出電流が得られ、大放

出電流を必要とするパワーデバイスなどの応用が実現できる。また、カーボンナノチューブアレイを転写させることにより、より強度の高いエミッタ素子が得られる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。

(第1実施形態) 図1～図3は本発明の第1実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を説明するための図である。図1は本実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。本実施形態では、強磁性のFe金属触媒を用い、磁場を印加しながらCVD法によるカーボンナノチューブを成長させたエミッタアレイである。以下図1に沿って製造工程を説明する。

【0024】まず、図1(a)に示すように、通常の半導体ウェハの標準洗浄により表面処理したn型のシリコン基板1を用意する。次に、シリコン基板1の上にSiO<sub>2</sub>膜2を熱酸化法またはCVD法により成膜する。さらに、SiO<sub>2</sub>膜2の上にCrからなるゲート層3をスパッタ法により成膜する。このゲート層3の上にさらにレジスト4を塗布し、リソグラフィ工程を用いてパターニングをする。

【0025】次に、図1(b)に示すように、シリコン基板1が露出するまでSiO<sub>2</sub>膜2、ゲート層3をエッチングする。次に、金属触媒となるFe薄膜5をスパッタ法により成膜し、リフトオフによりサブミクロンオーダーのFeからなるFeドット6を露出したシリコン基板1表面に形成する。

【0026】次に、図1(c)に示すように、電磁石7をシリコン基板1に対向配置し、1テスラ以上の強磁場をシリコン基板1表面に対して垂直方向にかけることにより、Feドット6のFeのスピン方向を同一方向に揃える。そして、再び電磁石7を用いて弱磁場をかけながら、該Feドット6を種にCVD法によりカーボンナノチューブ8を成長させる。具体的には、メタンガスと水素を供給しながら真空度を100 Torrに保ち、1000℃で20分間成長させてカーボンナノチューブ8を形成する。金属触媒となっていたFeドット6はカーボンナノチューブ8の成長に伴って、常にナノチューブ8の先端に上っていく。

【0027】図2は、カーボンナノチューブ8の成長の際の金属触媒Feドット6のスピン方向を揃えるための強磁場印加の様子を示す断面図である。図2に示すように、電磁石7によりシリコン基板1に垂直方向に強磁場を印加することにより、Feドット6のスピン方向が印加された磁場に一致し、垂直方向に揃える。その後のCVD成長に際して、同様な垂直方向の磁場を印加すると、Feドット6が磁場に常に吸引され、カーボンナノチューブ8は真っ直ぐに成長することができる。

【0028】図3は、以上に示した製造方法により製造

されたカーボンナノチューブ8の先端のTEM写真を示す。図3から分かるように、金属触媒であるFeドット6はカーボンナノチューブ8の成長に伴い、常にナノチューブ8の先端にあり、製造されたナノチューブ8においてもFeドット6がナノチューブ8の先端に位置していることが分かる。

【0029】以上の工程により最終的にはFeドット6を先端にしたカーボンナノチューブアレイが形成される。Feのドットあるいはナノチューブの先端が常に磁場に吸引されて真っ直ぐに成長したナノチューブアレイとなり、チューブの方向が揃ったアレイをエミッタアレイが得られる。最後に、図1(d)に示すように、アノード電極9をエミッタアレイに対向するように形成し、またシリコン基板1表面に対して垂直方向に磁場が発生するように電磁石10をシリコン基板1に対向して配置する。

【0030】このようにして製造された電界放出型冷陰極装置の断面構造は、シリコン基板1上にSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3が設けられ、開口部に垂直となるカーボンナノチューブ8で構成されるエミッタアレイが設けられ、これらのナノチューブ8の先端部にFeドット6が存在する。このカーボンナノチューブアレイはシリコン基板1を通して電力が供給され、電界放出型冷陰極として機能する。電界とともに、磁場を印加することにより高効率の電界放出電流が得られる。

【0031】以上のようにして、個々の垂直に成長されたカーボンナノチューブエミッタアレイにゲート電極も設けられ、磁場を印加しながら電界放出を測定したところ、従来のものより低電界、高効率放出電流が得られた。

【0032】このように本実施形態によれば、従来に比較して金属触媒となるFeの強磁性を利用し、磁場を印加しながらカーボンナノチューブを成長させることにより、エミッタ先端に形状加工することのない、アスペクト比の高い、なお且つ垂直に配列されたナノオーダーのエミッタが得られ、このエミッタアレイに磁場を印加しながら電界放出を測定することができ、パワーデバイス等の安定した大放出電流可能な電界放出型冷陰極装置が得られる。

【0033】(第2実施形態)図4は本発明の第2実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。第1実施形態では、金属触媒となるFeドット6はSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3を開口後にリフトオフにより形成したが、本実施形態では、SiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3を開口する前にあらかじめFe膜を形成する工程による製造方法を示す。以下、第1実施形態と同じ構成には同一符号を付し、詳細な説明は省略する。

【0034】先ず、図4(a)に示すように、図1と同じシリコン基板1を用意し、このシリコン基板1上にスパッタ法によりFe薄膜41を形成する。次に、Fe薄

膜41上にSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3を順次積層して形成する。

【0035】次に、図4(b)に示すように、リソグラフィ工程及びエッチングによりゲート層3とSiO<sub>2</sub>膜2を開口し、Fe薄膜41を露出させる。従って、開口部には露出したFeドット42が金属触媒となる。このFeドット42に対してシリコン基板1表面に対して垂直方向に強磁場をかけることによりFeのスピン方向を揃える。

【0036】次に、図4(c)に示すように、第1実施形態と同様に電磁石7をシリコン基板1に対向して配置し、磁場をかけながらCVD法によりFeドット42を種にカーボンナノチューブ8を成長させてエミッタアレイを形成する。この場合も第1実施形態と同様に、Feドット42はカーボンナノチューブ8の成長に伴い常にナノチューブ8の先端に上がっていく。

【0037】次に、図4(d)に示すように、エミッタアレイに対してアノード電極9を形成し、電磁石10をシリコン基板1に対向して配置する。そして、第1実施形態と同様に磁場を印加すると、電界放出エミッションを得る。本実施形態の場合も第1実施形態と同様にアスペクト比が高くかつ垂直に配列されたナノオーダーのエミッタアレイが得られ、電界放出型冷陰極装置として用いた場合に安定した大放出電流が得られる。

【0038】以上、第1、2実施形態で強磁性のFe金属触媒を用いて磁場を印加することにより垂直にカーボンナノチューブを成長させることができ、先端方向の揃ったナノチューブアレイを形成することができる。これらにより、従来の先端形状加工エミッタ、また従来の先端の揃わなかったカーボンナノチューブエミッタアレイに比べて、はるかに高効率の電界放出電流が得られている。

【0039】(第3実施形態)図5は本発明の第3実施形態に係るカーボンナノチューブを用いたスイッチング素子の製造方法を示す工程断面図である。

【0040】先ず、図5(a)に示すように、シリコン基板1の上にFe薄膜を形成し、このFe薄膜をリソグラフィ工程を用いたパターニングを行うことにより、金属触媒となるFeドット51を形成する。次に、図5

(b)に示すように、電磁石7を用いてシリコン基板1表面に対して垂直方向に強磁場を印加しながらCVD法によりカーボンナノチューブ52をシリコン基板1表面に対して垂直方向に成長させてカーボンナノチューブアレイを形成する。そして、ナノチューブアレイに対向するようにアノード電極9を形成する。

【0041】本実施形態に係るカーボンナノチューブアレイのスイッチング素子の動作を図6を用いて説明する。図6(a)に示すように、電磁石7をシリコン基板1表面に対して垂直方向に配置し、基板1表面に対して垂直方向に磁場を印加しながらアノード電極9及びシリ

コン基板1間に電圧を印加する。これにより、安定した電界放出エミッションを得る。

【0042】一方、図6(b)に示すように電磁石7をシリコン基板1の側面に配置し、シリコン基板1表面に対して平行に磁場を印加することにより、カーボンナノチューブ52の先端のFeが吸引されて、カーボンナノチューブ52が横に向き、アノード電極9に電圧を印加してもエミッションが得られないこととなる。このように、エミッションする際に、シリコン基板1表面に対して平行の向きに磁場を制御することにより、エミッタの先端の向きを変え、エミッションのスイッチングを制御することができる。従って、電気的なゲート電極の代わりに、磁場の制御による電界放出がスイッチングできるため、ゲート電極を設ける必要がない。

【0043】本発明は上記第1～3実施形態に限定されるものではない。上記実施形態における金属触媒は強磁性をもつFeのみならず、Co、Niその他の金属材料を用いることができる。

【0044】また、ナノサイズの細線の製法として、強磁性材料の微小ドットを触媒に用い、磁場を印加しながらCVDまたはその他の製法により微細の細線を成長させることができる。

【0045】また、磁場を印加しながらカーボンナノチューブを成長させる場合を示したが、カーボンナノチューブの成長の際には磁場の印加を停止し、カーボンナノチューブが成長した後に磁場を印加し、カーボンナノチューブの形状を垂直形状にして同じ方向に配列する場合でもよい。

【0046】また、電界放出型冷陰極装置の動作の際には磁場を印加しながら電圧を印加してエミッションを得る場合を示したが、磁場の印加なしに電圧のみを印加する場合であってもエミッションが得られることはもちろんである。

【0047】さらに、シリコン基板1の代わりに他の材料からなる半導体基板を用いてもよいし、金属、絶縁体からなる基板を用いてもよい。

(第4実施形態)図7は本発明の第4実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。本実施形態は、多孔質シリコンを用いた鋳型にカーボンナノチューブを挿入し配列したエミッタアレイである。以下、図7を参照しながら製造工程について説明する。

【0048】まず、図1(a)に示すように、通常の半導体ウェハの標準洗浄により表面処理したn型のシリコン基板1を用意する。次に、シリコン基板1の上にSiO<sub>2</sub>膜2を熱酸化法またはCVD法により成膜する。さらに、SiO<sub>2</sub>膜2の上にCrからなるゲート層3をスパッタ法により成膜する。

【0049】次に、図示しないレジストをリソグラフィによりパターンニングしてレジストパターンを形成し、得

られたパターンに基づいて図1(b)に示すようにエッチングによりSiO<sub>2</sub>膜及びゲート層3を選択的に除去し、さらにこれにともないシリコン基板1も所定の膜厚だけ掘り込み、凹部を形成する。

【0050】次に、図7(c)に示すように、陽極化成によりシリコン開口部のシリコン基板1から多孔質シリコンを形成する。この陽極化成は、シリコン基板1としてドーパ濃度の高い材料を用いて大電流により行う。陽極化成液はフッ酸とエタノール溶液をHF:エタノール=2:3の比率で作製したもので、陽極化成を5分間行うことにより、数ミクロン厚の多孔質シリコン層71が形成される。

【0051】次に、直径がサブナノメートルから数十ナノメートル程度のカーボンナノチューブ72の粉をエタノール溶液中に溶かす。そして、図7(d)に示すように得られたエタノール溶液中に多孔質シリコン層71を浸入させ、超音波で振動させることによりカーボンナノチューブ72を多孔質シリコン層71の細孔に挿入する。

【0052】図8は、図7に示す構成における多孔質シリコン層71の周辺拡大図である。図8に示すように、多孔質シリコン層71に形成されたナノサイズの細孔81にはそれぞれカーボンナノチューブ72が挿入されている。従来、カーボンナノチューブは先端方向が不揃いで、また、通常固まりで存在することから、同方向に配列することが困難であったため、エミッタアレイとして不合理だったことに対して、本実施形態では、多孔質によりナノサイズの細孔を形成することと、エタノール溶液により固まっていたカーボンナノチューブを分散させ、超音波をかけることにより、カーボンナノチューブをナノサイズの細孔に同方向に配列することができる。

【0053】その後、試料洗浄を行い、250℃で試料をベーキングすることによりカーボンナノチューブエミッタアレイを形成する。最後にエミッタアレイに対向するようにアノード電極9を形成する。

【0054】以上の工程により製造された電界放出型冷陰極装置の断面構造は、シリコン基板1上にSiO<sub>2</sub>膜2とゲート層3が設けられ、開口部は多孔質シリコン層71を有する構造となっており、多孔質のナノオーダーの細孔中にそれぞれカーボンナノチューブ72が配列されている。このカーボンナノチューブアレイはシリコン基板1を通して電力が供給され、電界放出型冷陰極として機能する。

【0055】次に、図9を用いて本実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の動作を説明する。図9に示すように、ゲート層3とアノード電極9に正電圧を、シリコン基板1に負電圧を印加することにより、カーボンナノチューブエミッタアレイ72の先端から電子91が放出され、電界放出が得られる。この場合、1μm×1μmの面積中100から1000本のカーボンナノチューブ7

2が配列されていることより、大電流電界放出ができる。

【0056】(第5実施形態)図10は本発明の第5実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図である。本実施形態に係る電界放出型冷陰極装置は第4実施形態の変形例に関し、図7に示した構成と同一の構成には同一符号を付して、その詳細な説明を省略する。

【0057】まず、図10(a)に示すように、表面に熱酸化 $\text{SiO}_2$ 膜2の形成されたシリコン基板1を用意する。次に、図10(b)に示すようにパターニングにより $\text{SiO}_2$ 膜2を開口し、シリコン基板1を露出させる。

【0058】次に、図10(c)に示すように、 $\text{SiO}_2$ 膜2のパターニングに用いられたマスクと同じマスクを用いて、図7(c)の工程と同様にシリコン基板1に多孔質シリコン層101を形成する。さらに、図11(d)に示すように、図7(d)の工程と同様な方法で多孔質シリコン層101を含む試料をカーボンナノチューブの混入したエタノール溶液中に浸入させ、超音波をかけることによりカーボンナノチューブ72を細孔に配列し、カーボンナノチューブ72のエミッタアレイを形成する。次に、陽極酸化処理により $\text{SiO}_2$ 膜2とシリコン基板1の界面及び多孔質シリコン層101とシリコン基板1の界面に酸化膜111を形成する。

【0059】次に、図11(e)に示すように、多孔質シリコン層101を含めた $\text{SiO}_2$ 膜2上にCr等の金属材料112をスパッタにより成膜する。さらに、この金属材料112上にガラス基板113を静電接着により形成する。

【0060】次に、図11(f)に示すようにシリコン基板1を数ミクロン残して除去するとともに、多孔質シリコン層101の下部に形成された酸化膜111を除去する。さらに、多孔質シリコン層101をカーボンナノチューブ72を残してエッチバック等により選択的に全部除去する。以上の工程によりシリコン基板1がシリコンゲートをなし、カーボンナノチューブエミッタアレイが金属材料112から突出し、試料がガラス基板113に転写される。最後に、エミッタアレイに対向するようにアノード電極9を形成する。

【0061】以上の工程により製造された電界放出型冷陰極装置において、シリコン基板1からなるゲート電極とアノード電極9に正電圧を印加することにより、カーボンナノチューブエミッタアレイから電界放出ができる。

【0062】このように本実施形態によれば、第4実施形態と同様の効果を奏すると共に、カーボンナノチューブアレイをガラス基板113に転写させることにより、より強度の高いエミッタ素子が得られる。

【0063】なお、本実施形態ではナノサイズの細孔を

作成するために、多孔質シリコン101を用いる場合を示したが、多孔質シリコン以外にアルミナの鋳型を用いることも可能である。この場合、シリコン基板1の代わりにアルミニウム基板を用い、陽極酸化により規則正しい鋳型を形成でき、カーボンナノチューブを規則正しく配列することが可能である。また、多孔質シリコン101の代わりに他の半導体材料を用いることも可能である。この場合、半導体材料はp型およびn型の任意の不純物ドーピングのものが用いられる。それによって、多孔質のナノオーダーの細孔のサイズを数ナノメートルから数十ナノメートルまで任意に制御できる。カーボンナノチューブの寸法はサブナノメートルから数十ナノメートルまでの直径のものを用いることができる。

【0064】本発明は上述した実施形態に限定されるものではない。本発明におけるエミッタ材料としては、カーボンナノチューブまたは同様なサイズを持つ半導体または金属からなるナノチューブまたは細線を用いることができる。また、基板1の材料としてはシリコンが用いられているが、その他アルミニウムを用いて陽極酸化によりアルミナを作製することもでき、多孔質化できる半導体または金属材料を用いることもできる。

【0065】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、カーボンナノチューブからなる電界放出型のエミッタアレイを同じ方向に配列して形成するため、先端を揃えることができ、安定した高電界放出電流を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図。

【図2】同実施形態に係るFeドットのスピン方向を揃えるための強磁場印加の様子を示す図。

【図3】同実施形態に係る製造方法により製造されたカーボンナノチューブの顕微鏡写真。

【図4】本発明の第2実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図。

【図5】本発明の第3実施形態に係るカーボンナノチューブアレイのスイッチング素子の製造方法を示す工程断面図。

【図6】同実施形態に係るカーボンナノチューブアレイのスイッチング素子の動作を説明するための図。

【図7】本発明の第4実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す高低断面図。

【図8】同実施形態に係る多孔質シリコンの周辺拡大図。

【図9】同実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の動作を説明するための図。

【図10】本発明の第5実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製造方法を示す工程断面図。

【図11】同実施形態に係る電界放出型冷陰極装置の製

造方法を示す工程断面図。

【図12】従来の電界放出型冷陰極の全体構成を示す横断面図。

【図13】従来のカーボンナノチューブの構成を示す顕微鏡写真。

【符号の説明】

1…シリコン基板

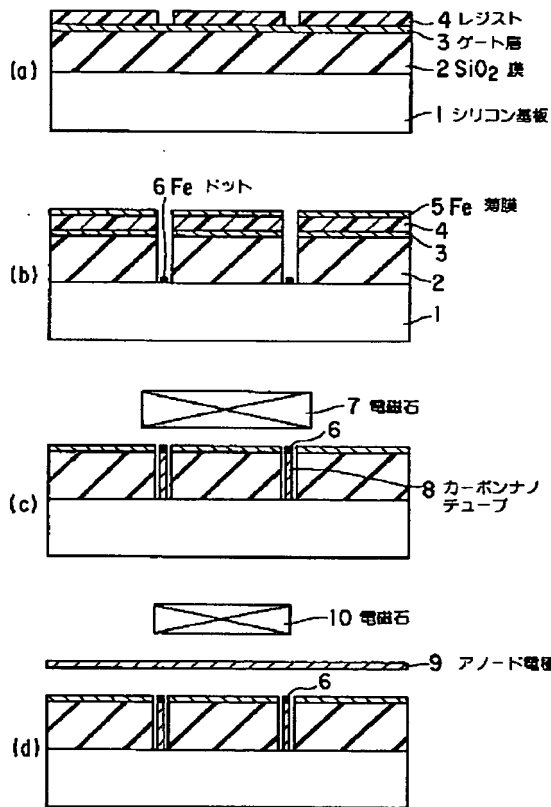
2…SiO<sub>2</sub>膜

3…ゲート層

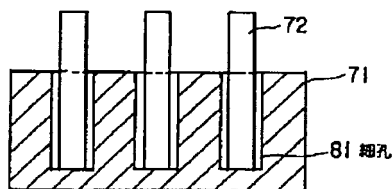
4…レジスト

5…Fe薄膜

【図1】



【図8】



\* 6, 42, 51…Feドット

7…電磁石

8, 52, 72…カーボンナノチューブ

9…アノード

41…Fe薄膜

71, 101…多孔質シリコン層

81…細孔

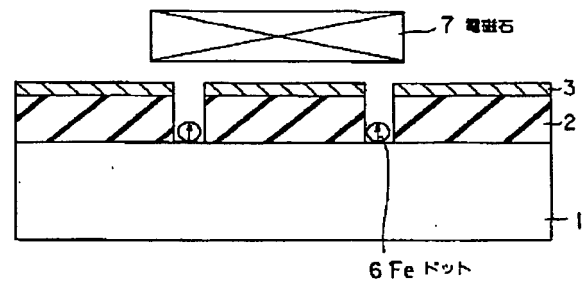
91…電子

111…酸化膜

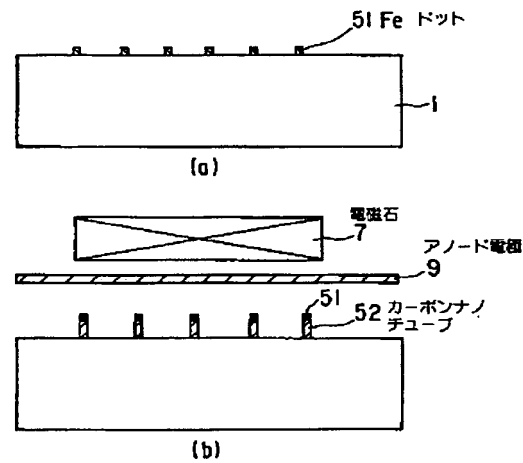
10 112…金属材料

\* 113…ガラス基板

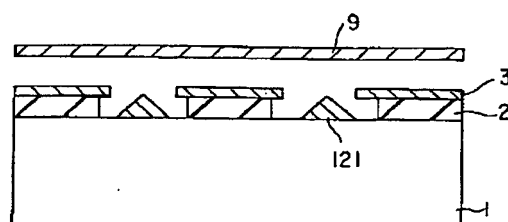
【図2】



【図5】

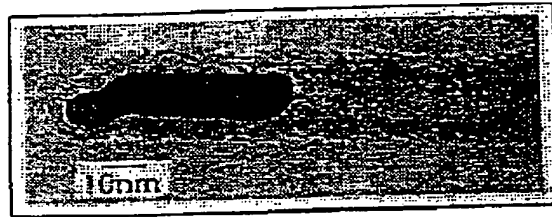


【図12】

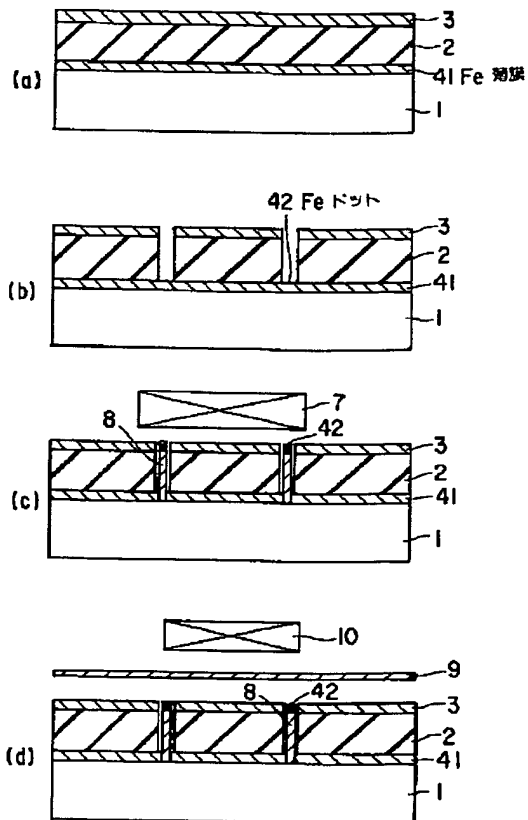




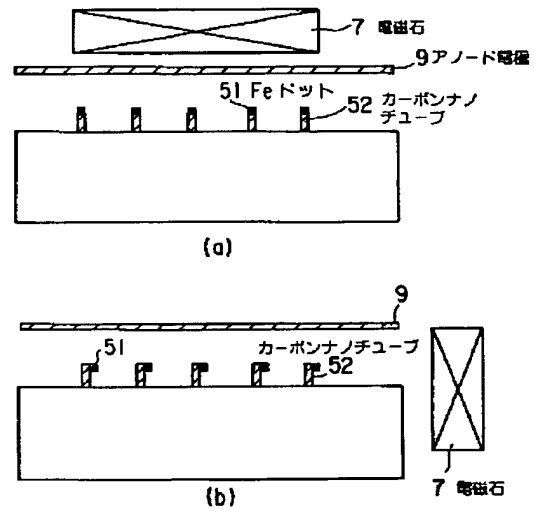
【図3】



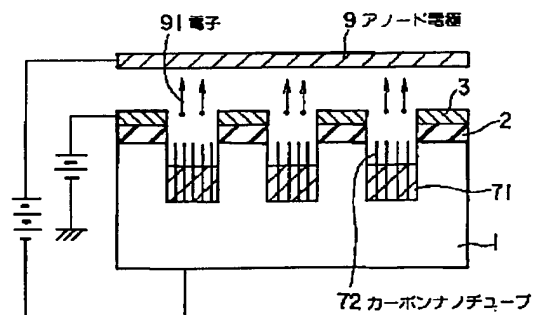
【図4】



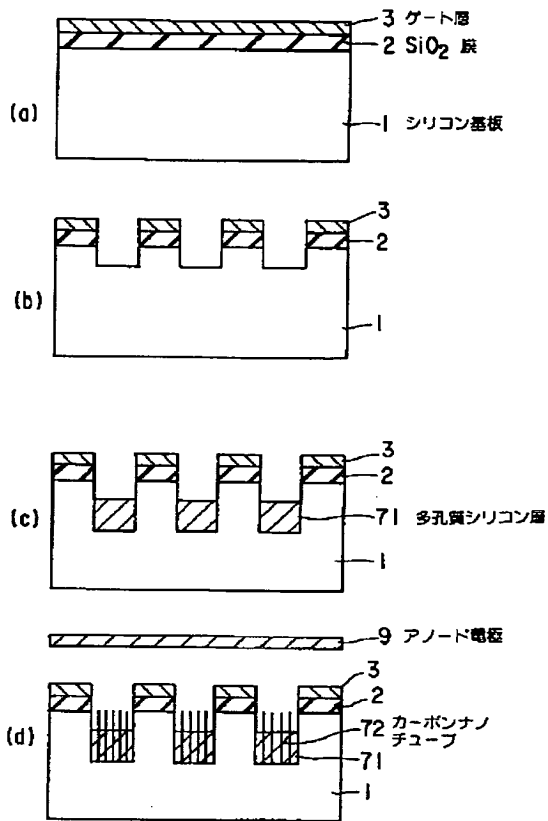
【図6】



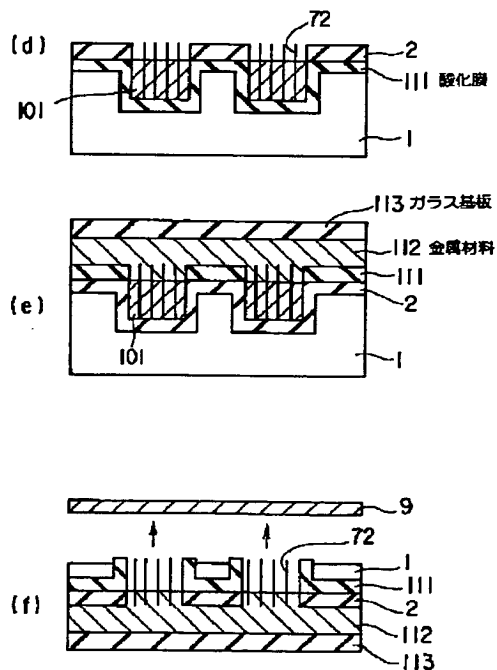
【図9】



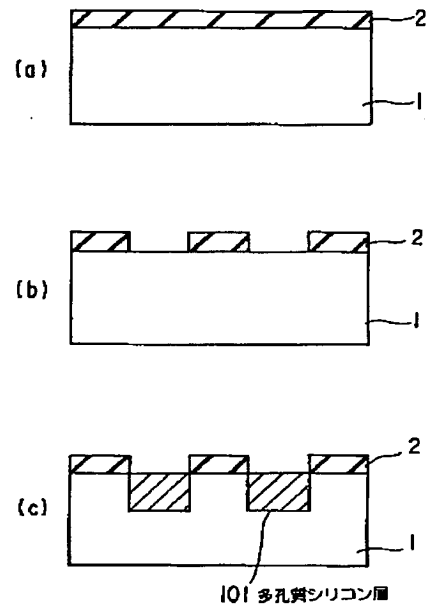
【図7】



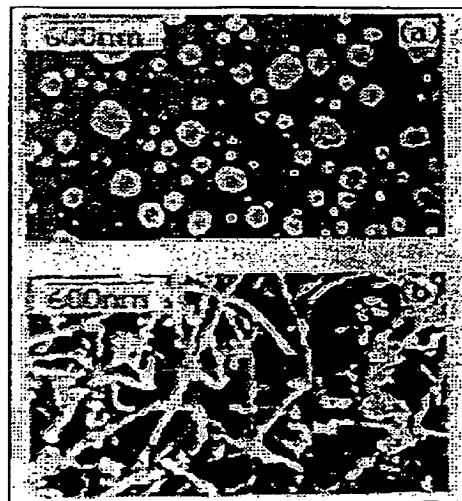
【図11】



【図10】



【図13】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 小野 富男  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐久間 尚志  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
F ターム(参考) 4G046 CC09  
4K030 AA10 AA17 BA27 BA44 BB13  
CA04 HAO1 LA11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086216

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

-----  
(51)Int.Cl. C01B 31/02

C23C 16/26

H01J 1/304

H01J 9/02

-----  
(21)Application number : 10-255515 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 09.09.1998 (72)Inventor : CHO TOSHI

SAKAI TADASHI

ONO TOMIO

SAKUMA HISASHI

-----  
(54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE, FIELD-EMISSION COLD- CATHODE  
DEVICE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stable large emission current by applying enough voltage on each emitter.

SOLUTION: After a SiO<sub>2</sub> film 2 and a gate layer 3 formed on a silicon substrate 1 have been patterned, an Fe thin film 5 is formed by sputtering and Fe dots 6 are formed simultaneously on the exposed surface of the silicon substrate 1. While a magnetic field is applied using an electromagnet 7 on the Fe dots 6 in the perpendicular direction to

the silicon substrate 1 to attract the Fe dots 6, carbon nanotubes 8 are selectively grown between the Fe dots 6 and the silicon substrate 1 to form emitter electrodes.

-----  
LEGAL STATUS [Date of request for examination] 06.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3497740

[Date of registration] 28.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the carbon nanotube characterized by impressing a field perpendicularly to said substrate front face, growing up a carbon nanotube into the metal catalyst dot which consists of a magnetic material alternatively exposed on the semi-conductor, the metal, or the substrate of an insulator alternatively, and making said metal catalyst dot remain in the point of this carbon nanotube.

[Claim 2] The process which carries out the laminating of an insulator layer and the metal layer, and forms them on the substrate of a semi-conductor or a metal, The process which forms a magnetic material in said substrate front face so that a magnetic

material may expose behind the front stirrup which is the manufacture approach of field emission mold cold cathode including the process which etches said insulator layer and said metal layer, and forms opening, and forms said opening, To the metal catalyst dot which consists of a magnetic material alternatively exposed on said substrate The manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment characterized by including the process which a field is perpendicularly impressed [ process ] to said substrate front face, grows up a carbon nanotube alternatively, and makes this metal catalyst dot remain in the point of this carbon nanotube.

[Claim 3] The gate electrode alternatively formed on the substrate of a semi-conductor or a metal, and the emitter electrode formed in said substrate front face, It comes to provide the anode electrode which opposite arrangement is carried out, and electropositive potential is impressed to said emitter electrode to this emitter electrode, and captures the emission electron from this emitter electrode. Field emission mold cold cathode equipment characterized by coming to form said emitter electrode with two or more carbon nanotubes which the porous layer was formed in said substrate, and arranged in the direction same in the pore of this porous layer, and the tip projected from this porous layer.

[Claim 4] The process which carries out the laminating of an insulator layer and the metal layer one by one, and forms them on the substrate of a semi-conductor or a metal, The process in which this insulator layer and a metal layer are removed alternatively, and only predetermined thickness forms \*\*\*\* lump opening for this substrate by etching said substrate, an insulator layer, and a metal layer, The process which embeds a porous material at said opening and forms a porous layer, and the process which two or more carbon nanotubes are made to arrange in the same direction, and forms them into the pore of said porous layer, The manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment characterized by including the process which remove said porous layer alternatively, and the point of said carbon nanotube is made to project, and forms an emitter electrode.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach, the field

emission mold cold cathode equipment, and its manufacture approach of the carbon nanotube in which it is used for a power device, a display, a cathode-ray tube, an emitter, a lamp, an electron gun, etc., and the outstanding current stability on the strength is shown.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, development of the minute cold cathode using the ultra-fine processing technology which has progressed centering on a semiconductor integrated circuit is furthered actively. Until now, application studies, such as an ultrahigh frequency component, a flat display, the light source, and a sensor, are performed, and it has a hope for the development of the device exceeding the limitation of the solid-state component of a semi-conductor in which the description of the electron source was employed efficiently. The field emission mold cold cathode proposed by C.A.Sprint as the typical example is known.

[0003] An example of this field emission mold cold cathode is shown in drawing 12 . As shown in drawing 12 , it is SiO<sub>2</sub> on a silicon substrate 1. The film 2 is formed and it is this SiO<sub>2</sub>. The gate layer 3 is formed on the film 2. And this SiO<sub>2</sub> Two or more emitters 121 which consist of Mo etc. are formed in silicon substrate 1 front face exposed by removing the film 2 and the gate layer 3. The emitter 121 is formed so that the point may serve as the sharpest possible configuration, and the longitudinal section may serve as about 3 angles.

[0004] Generally, in order to raise a field emission current, the point of the emitter 121 which is cold cathode needs to make radius of curvature small, and needs to centralize a heavy current community on the part. Moreover, to raise the degree of integration of an emitter array is also needed. Therefore, the distance between each emitters must also be small. The large emission current is especially needed for the application of a power device etc.

[0005] However, on the occasion of emitter 121 point formation, in current ultra-fine processing technology, it was easy to produce variation in the configuration of an emitter point, and by the field emission mold cold cathode mentioned above, in order to carry out electric-field concentration by the tip of an emitter 121, although control of nano order size was indispensable, since [ that the distance between emitters was large ] the degree of integration was low, problems, such as a fall of a field emission current, had arisen.

[0006] Then, the attempt of electron emission using a carbon nanotube occurs among the proposals towards implementation of the high current emission stabilized as field emission cathode. A carbon nanotube is that which the graphite layer rolled in the

shape of a cylinder consisted nest-like of, and the size has the very thin path of dozens of nm or less. Since the radius of curvature at a tip is small above from the first, especially this carbon nanotube does not need to establish such a process, and can produce \*\*\*\*\* which excelled [ process / simple ] in current stability on the strength with high electron emission effectiveness. Moreover, since a carbon nanotube is excellent in oxidation resistance and ion bombardment-proof nature and can control the damage of the emitter array by ionization of residual gas, it is promising as an emitter array of the stable high current emission. Furthermore, since size of a carbon nanotube is very minute, it is suitable to consider as the structure which narrowed emitter spacing.

[0007] Although there was such an advantage in a carbon nanotube, there were the following troubles about the manufacture approach. As a conventional method, a metal catalyst is carried out to an arc discharge method at a seed, and a CVD method is mentioned.

[0008] When an arc discharge method was used and formed in the 1st, even if the direction of each tip of a carbon nanotube tended to become irregular, and it could bundle and could arrange the direction to some extent, it was difficult to make it the structure where electrical potential difference for each difficult for this reason carbon nanotube with sufficient keeping and arranging spacing moderate in micron can be impressed.

[0009] When metal catalysts, such as Fe and nickel, were used [ 2nd ], CDV growth could be carried out alternatively at the place with these metal catalysts, but the carbon nanotube was very slender also in this case, and since the aspect ratio was high, in the Prior art, it was impossible for the nanotube which has grown to have been extended in the direction of arbitration from a metal kind, to have grown, and to have made it grow up perpendicularly.

[0010] The SEM photograph of the carbon nanotube grown up with the CVD method by making nickel into a metal catalyst is shown in drawing 13 . Arrangement of nickel which serves as a metal catalyst at drawing 13 (a) is shown, and the carbon nanotube grown up into drawing 13 (b) with the conventional CVD method is shown. It is clear that it is not extended perpendicularly, but is arranged in the direction of arbitration, and the direction of a tip becomes irregular from these SEM photographs although a nanotube carries out selective growth from a metal catalyst. Therefore, it was difficult to arrange in this direction as an emitter in the conventional grown method, and it was impossible to have imposed electric field on each emitter equally. Therefore, it was difficult to obtain sufficient emission current.

[0011]



[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, the stable large emission current which control of an emitter tip configuration is difficult for the structure of the conventional field emission mold cold cathode to the 1st, it is large, and can be applied to a power device etc. is not acquired. [ of spacing between emitters ]

[0012] It was a problem that 2nd sufficient electrical-potential-difference impression for each emitter is not performed when it is difficult for a nanotube to arrange a direction in the case of a carbon nanotube and uses as an emitter array. Therefore, sufficient emission current is not acquired.

[0013] The place which it was made in order that this invention might solve the above-mentioned technical problem, and is made into the purpose is to offer the field emission mold cold cathode equipment which can impress sufficient electrical potential difference for each emitter, and can acquire the stable large emission current, and its manufacture approach. Moreover, another purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the carbon nanotube used for the above-mentioned field emission mold cold cathode equipment.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the carbon nanotube concerning claim 1 of this invention impresses a field perpendicularly to said substrate front face, grows up a carbon nanotube into the metal catalyst dot which consists of a magnetic material alternatively exposed on the semi-conductor, the metal, or the substrate of an insulator alternatively, and is characterized by making said metal catalyst dot remain in the point of this carbon nanotube.

[0015] Moreover, the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning claim 2 of this invention The process which carries out the laminating of an insulator layer and the metal layer, and forms them on the substrate of a semi-conductor or a metal, The process which forms a magnetic material in said substrate front face so that a magnetic material may expose behind the front stirrup which is the manufacture approach of field emission mold cold cathode including the process which etches said insulator layer and said metal layer, and forms opening, and forms said opening, A field is perpendicularly impressed to said substrate front face, a carbon nanotube is alternatively grown up into the metal catalyst dot which consists of a magnetic material alternatively exposed on said substrate, and it is characterized by including the process which makes this metal catalyst dot remain in the point of this carbon nanotube.

[0016] The desirable gestalt of this invention is shown below.

(1) Expose a magnetic material alternatively on a substrate forming on a substrate the

thin film which consists of a magnetic material, removing an insulator layer and a metal layer alternatively, and forming opening, or by forming and carrying out lift off of the magnetic material, after forming opening before forming an insulator layer and a metal layer.

(3) Although it is desirable to use Fe, Co, and nickel as a magnetic material, if it is a ferromagnetic ingredient, it is good anything.

(4) Carry out field emission, impressing a magnetic field perpendicularly to a substrate front face.

(5) Switch the electric-field emission by the magnetic field to the growth direction of a carbon nanotube by the lateral actuation which carries out magnetic field impression, and actuation which impresses the magnetic field of a lengthwise direction.

[0017] Moreover, the field emission mold cold cathode equipment concerning claim 3 of this invention The gate electrode alternatively formed on the substrate of a semi-conductor or a metal, and the emitter electrode formed in said substrate front face, It comes to provide the anode electrode which opposite arrangement is carried out, and electropositive potential is impressed to said emitter electrode to this emitter electrode, and captures the emission electron from this emitter electrode. It is characterized by coming to form said emitter electrode with two or more carbon nanotubes which the porous layer was formed in said substrate, and arranged in the direction same in the pore of this porous layer, and the tip projected from this porous layer.

[0018] Moreover, the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning claim 4 of this invention The process which carries out the laminating of an insulator layer and the metal layer one by one, and forms them on the substrate of a semi-conductor or a metal, The process in which this insulator layer and a metal layer are removed alternatively, and only predetermined thickness forms \*\*\*\* lump opening for this substrate by etching said substrate, an insulator layer, and a metal layer, The process which embeds a porous material at said opening and forms a porous layer, and the process which two or more carbon nanotubes are made to arrange in the same direction, and forms them into the pore of said porous layer, It is characterized by including the process which remove said porous layer alternatively, and the point of said carbon nanotube is made to project, and forms an emitter electrode.

[0019] The desirable gestalt of this invention is shown below.

(1) A porous layer consists of a semi-conductor or a metal.

(2) Create a porous layer by anodization.

In (3) and (2), an ingredient with dope concentration high as a substrate is used.

(4) Formation of the emitter electrode by the carbon nanotube is immersed in a porous

layer into the solution in which the carbon nanotube was dissolved, and perform it by vibrating this porous layer, inserting a carbon nanotube in the pore of a porous layer, and making it arrange in the same direction.

[0020] The effectiveness as this invention that invention of the following configurations is also the same is acquired.

(1) It comes to provide the emitter electrode formed with two or more carbon nanotubes which arranged in the same direction as the substrate of a semi-conductor or an insulator, the metal layer formed on this substrate, the gate electrode alternatively formed on this metal layer, and the front face which said metal layer exposed, and the tip projected from this metal layer.

(2) The process which forms an insulator layer on a semi-conductor substrate, and the process which forms the porous layer which removes an insulator layer by alternative etching and becomes the exposed semi-conductor substrate from a porous material, The process which a nanotube array is formed [ process ] and makes the point of a nanotube project by arranging or growing up a nanotube in the same direction into the pore of a porous layer, The process which forms a metal membrane so that the point of the projecting nanotube may be wrapped, The process which imprints a nanotube array to a glass substrate by pasting up a glass substrate on a metal membrane, By only predetermined thickness's removing a semi-conductor substrate, and all removing a porous layer, the point of a carbon nanotube is made to project and it consists of a process which forms a carbon nanotube emitter array with the gate.

In (3) and (2), before forming a metal membrane, it applies to a porous layer side face from the front face of the substrate formed between the adjoining porous layers, a substrate is oxidized, and gate dielectric film is formed.

[0021] (Operation) In this invention (claims 1 and 2), in case a carbon nanotube is alternatively grown up on the substrate of a semi-conductor or an insulator, the magnetic material formed alternatively is formed on a substrate, and it carries out, impressing a field to this magnetic material perpendicularly to a substrate front face, and attracting a magnetic material. Thereby, a carbon nanotube can vary perpendicularly to a substrate front face, can be grown up that there is nothing, and becomes possible [ setting and arranging spacing moderate in micron ]. Thus, if the field emission mold cold cathode equipment which made the emitter array the formed carbon nanotube is used, it becomes possible to apply electric field to each emitter equally, and sufficient emission current can be obtained.

[0022] Moreover, in another this invention (claims 3 and 4), by arranging a carbon nanotube in the pore of the nano order of a porous layer, the direction of a tip of a carbon

nanotube is arranged, the high emitter array of an aspect ratio can be arranged to high density, the stable high field emission current is acquired, and application of the power device which needs the large emission current can be realized. Moreover, an emitter component with more high reinforcement is obtained by making a carbon nanotube array imprint.

[0023]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained, referring to a drawing.

(The 1st operation gestalt) Drawing 1 - drawing 3 are drawings for explaining the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 1st operation gestalt of this invention. Drawing 1 is the process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning this operation gestalt. With this operation gestalt, it is the emitter array into which the carbon nanotube by the CVD method was grown up, impressing a magnetic field using ferromagnetic Fe metal catalyst. Along with drawing 1, a production process is explained below.

[0024] First, as shown in drawing 1 (a), the silicon substrate 1 of n mold which carried out surface treatment by standard washing of the usual semi-conductor wafer is prepared. Next, SiO<sub>2</sub> film 2 is formed with the oxidizing [ thermally ] method or a CVD method on a silicon substrate 1. Furthermore, SiO<sub>2</sub> The gate layer 3 which consists of Cr on the film 2 is formed by the spatter. A resist 4 is further applied on this gate layer 3, and patterning is carried out using a lithography process.

[0025] Next, it is SiO<sub>2</sub> until a silicon substrate 1 is exposed, as shown in drawing 1 (b). The film 2 and the gate layer 3 are etched. Next, the Fe thin film 5 used as a metal catalyst is formed by the spatter, and it forms in silicon substrate 1 front face which exposed the Fe dot 6 which consists of Fe of submicron order by lift off.

[0026] Next, as shown in drawing 1 (c), the spin direction of Fe of the Fe dot 6 is arranged in the same direction by carrying out opposite arrangement of the electromagnet 7 at a silicon substrate 1, and applying a strong magnetic field one teslas or more perpendicularly to silicon substrate 1 front face. And this Fe dot 6 grows up a carbon nanotube 8 into a seed with a CVD method, applying a weak magnetic field using an electromagnet 7 again. Keep a degree of vacuum concrete to 100Torr(s), supplying methane and hydrogen, it is made to grow up for 20 minutes at 1000 degrees C, and a carbon nanotube 8 is formed. The Fe dot 6 used as a metal catalyst always goes up at the tip of a nanotube 8 with growth of a carbon nanotube 8.

[0027] Drawing 2 is the sectional view showing the situation of the strong magnetic field

impression for arranging the spin direction of the metal catalyst Fe dot 6 in the case of growth of a carbon nanotube 8. As shown in drawing 2, in accordance with the magnetic field where the spin direction of the Fe dot 6 was impressed, it arranges perpendicularly by impressing a strong magnetic field to a silicon substrate 1 perpendicularly with an electromagnet 7. If the magnetic field of the same perpendicular direction is impressed on the occasion of subsequent CVD growth, the Fe dot 6 is always attracted in a magnetic field, and a carbon nanotube can grow straightly.

[0028] Drawing 3 shows the TEM photograph at the tip of the carbon nanotube 8 manufactured by the manufacture approach shown above. As drawing 3 shows, it turns out that there is always a Fe dot 6 which is a metal catalyst at the tip of a nanotube 8 with growth of a carbon nanotube 8, and the Fe dot 6 is located at the tip of a nanotube 8 also in the manufactured nanotube 8.

[0029] The carbon nanotube array which finally carried out the Fe dot 6 at the tip according to the above process is formed. The dot of Fe or the tip of a nanotube serves as a nanotube array which was always attracted in the magnetic field and grew straightly, and an emitter array is obtained in the array to which the direction of a tube was equal. Finally, as shown in drawing 1 (d), the anode electrode 9 is formed so that an emitter array may be countered, and a silicon substrate 1 is countered and an electromagnet 10 is arranged so that a magnetic field may occur perpendicularly to silicon substrate 1 front face.

[0030] Thus, the cross-section structure of the manufactured field emission mold cold cathode equipment is SiO<sub>2</sub> on a silicon substrate 1. The film 2 and the gate layer 3 are formed, the emitter array which consists of carbon nanotubes 8 which become perpendicular to opening is prepared, and the Fe dot 6 exists in the point of these nanotubes 8. This carbon nanotube array is a silicon substrate 1. It lets it pass, power is supplied and it functions as field emission mold cold cathode. An efficient field emission current is acquired by impressing a magnetic field with electric field.

[0031] The gate electrode was also prepared in the carbon nanotube emitter array which grew up to be each perpendicular as mentioned above, and when field emission was measured impressing a magnetic field, low electric field and the efficient emission current were acquired from the conventional thing.

[0032] Thus, by growing up a carbon nanotube according to this operation gestalt, using the ferromagnetism of Fe which serves as a metal catalyst as compared with the former, and impressing a magnetic field And the emitter of the nano order arranged perpendicularly is obtained. the aspect ratio which does not carry out configuration processing at the tip of an emitter is high -- in addition -- Field emission can be

measured impressing a magnetic field to this emitter array, and the field emission mold cold cathode equipment which was stabilized [ device / power ] and in which the large emission current is possible is obtained.

[0033] (The 2nd operation gestalt) Drawing 4 is the process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 2nd operation gestalt of this invention. The Fe dot 6 which serves as a metal catalyst with the 1st operation gestalt is SiO<sub>2</sub>. Although the film 2 and the gate layer 3 were formed by lift off after opening, at this operation gestalt, it is SiO<sub>2</sub>. Before carrying out opening of the gate layer 3 to the film 2, the manufacture approach by the process which forms Fe film beforehand is shown. The same sign is hereafter given to the same configuration as the 1st operation gestalt, and detailed explanation is omitted.

[0034] First, as shown in drawing 4 (a), the same silicon substrate 1 as drawing 1 is prepared, and the Fe thin film 41 is formed by the spatter on this silicon substrate 1. Next, it is SiO<sub>2</sub> on the Fe thin film 41. The laminating of the film 2 and the gate layer 3 is carried out one by one, and they are formed.

[0035] Next, as shown in drawing 4 (b), they are the gate layer 3 and SiO<sub>2</sub> by the lithography process and etching. Opening of the film 2 is carried out and the Fe thin film 41 is exposed. Therefore, the Fe dot 42 exposed to opening serves as a metal catalyst. The spin direction of Fe is arranged by applying a strong magnetic field perpendicularly to silicon substrate 1 front face to this Fe dot 42.

[0036] Next, countering a silicon substrate 1, arranging an electromagnet 7 like the 1st operation gestalt, and applying a magnetic field, as shown in drawing 4 (c), the Fe dot 42 grows up a carbon nanotube 8 into a seed with a CVD method, and an emitter array is formed. Also in this case, the Fe dot 42 always goes up at the tip of a nanotube 8 with growth of a carbon nanotube 8 like the 1st operation gestalt.

[0037] Next, as shown in drawing 4 (d), the anode electrode 9 is formed to an emitter array, a silicon substrate 1 is countered and an electromagnet 10 is arranged. And if a magnetic field is impressed like the 1st operation gestalt, field emission emission will be obtained. The emitter array of the nano order by which the aspect ratio was arranged highly and perpendicularly like [ in this operation gestalt ] the 1st operation gestalt is obtained, and the large emission current stabilized when it used as field emission mold cold cathode equipment is acquired.

[0038] As mentioned above, by impressing a magnetic field using Fe metal catalyst ferromagnetic with a 1st and 2 operation gestalt, a carbon nanotube can be grown up into a perpendicular and the nanotube array to which the direction of a tip was equal can be formed. Compared with the conventional tip configuration processing emitter

and the carbon nanotube emitter array to which the conventional tip was not equal, the efficient field emission current is far acquired by these.

[0039] (The 3rd operation gestalt) Drawing 5 is the process sectional view showing the manufacture approach of the switching element using the carbon nanotube concerning the 3rd operation gestalt of this invention.

[0040] First, as shown in drawing 5 (a), the Fe dot 51 used as a metal catalyst is formed by forming Fe thin film on a silicon substrate 1, and performing patterning [ thin film / this / Fe ] using a lithography process. Next, impressing a strong magnetic field perpendicularly to silicon substrate 1 front face using an electromagnet 7, as shown in drawing 5 (b), a carbon nanotube 52 is perpendicularly grown up to silicon substrate 1 front face with a CVD method, and a carbon nanotube array is formed. And the anode electrode 9 is formed so that a nanotube array may be countered.

[0041] Actuation of the switching element of the carbon nanotube array concerning this operation gestalt is explained using drawing 6 . An electrical potential difference is impressed between the anode electrode 9 and a silicon substrate 1, arranging an electromagnet 7 perpendicularly to silicon substrate 1 front face, and impressing a magnetic field perpendicularly to substrate 1 front face, as shown in drawing 6 (a). This obtains the stable field emission emission.

[0042] By arranging an electromagnet 7 on the side face of a silicon substrate 1 on the other hand, as shown in drawing 6 (b), and impressing a magnetic field in parallel to silicon substrate 1 front face, Fe at the tip of a carbon nanotube 52 is attracted, and even if a carbon nanotube 52 impresses an electrical potential difference to the anode electrode 9 toward width, emission will be obtained. Thus, in case emission is carried out, by controlling a magnetic field to the parallel sense to silicon substrate 1 front face, the sense at the tip of an emitter can be changed and SUICHINGU of emission can be controlled. Therefore, since SUICHINGU [ field emission by control of a magnetic field ], it is not necessary to prepare a gate electrode instead of an electric gate electrode.

[0043] This invention is not limited to the above-mentioned 1-3rd operation gestalt. The metal catalyst in the above-mentioned operation gestalt can use the metallic material with ferromagnetism of not only Fe but Co, nickel, and others.

[0044] Moreover, as a process of the thin line of nano size, the minute dot of a ferromagnetic ingredient is used for a catalyst, and a detailed thin line can be grown up by the process of CVD or others, impressing a magnetic field.

[0045] Moreover, although the case where a carbon nanotube was grown up was shown impressing a magnetic field, the case where stop impression of a magnetic field in the case of growth of a carbon nanotube, impress a magnetic field after a carbon nanotube

grows, and make the configuration of a carbon nanotube into a perpendicular configuration, and it arranges in the same direction is sufficient.

[0046] Moreover, although the case where impressed an electrical potential difference and emission was obtained was shown impressing a magnetic field on the occasion of actuation of field emission mold cold cathode equipment, even if it is the case where only an electrical potential difference is impressed without impression of a magnetic field, of course, emission is obtained.

[0047] Furthermore, the semi-conductor substrate which consists of other ingredients instead of a silicon substrate 1 may be used, and the substrate which consists of a metal and an insulator may be used.

(The 4th operation gestalt) Drawing 7 is the process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 4th operation gestalt of this invention. This operation gestalt is the emitter array which inserted and arranged the carbon nanotube to the mold which used porosity silicon. Hereafter, a production process is explained, referring to drawing 7.

[0048] First, as shown in drawing 1 (a), the silicon substrate 1 of n mold which carried out surface treatment by standard washing of the usual semi-conductor wafer is prepared. Next, SiO<sub>2</sub> film 2 is formed with the oxidizing [ thermally ] method or a CVD method on a silicon substrate 1. Furthermore, SiO<sub>2</sub> The gate layer 3 which consists of Cr on the film 2 is formed by the spatter.

[0049] Next, as patterning of the resist which is not illustrated is carried out with lithography, a resist pattern is formed and it is shown in drawing 1 (b) based on the obtained pattern, it is SiO<sub>2</sub> by etching. The film and the gate layer 3 are removed alternatively, and further, in connection with this, a silicon substrate 1 also digs only predetermined thickness deep and forms a crevice.

[0050] Next, as shown in drawing 7 (c), porosity silicon is formed from the silicon substrate 1 of silicon opening by anodization. A high current performs this anodization using an ingredient with dope concentration high as a silicon substrate 1. anodization liquid -- fluoric acid and an ethanol solution -- HF: -- it is what was produced by the ratio of ethanol =2:3, and the porosity silicon layer 71 of several micron thickness is formed by performing anodization for 5 minutes.

[0051] Next, a diameter melts the powder of the about dozens of nanometers carbon nanotube 72 in an ethanol solution from SABUNANOMETORU. And the porosity silicon layer 71 is made to permeate into the ethanol solution obtained as shown in drawing 7 (d), and a carbon nanotube 72 is inserted in the pore of the porosity silicon layer 71 by making it vibrate ultrasonically.



[0052] Drawing 8 is the circumference enlarged drawing of the porosity silicon layer 71 in the configuration shown in drawing 7. As shown in drawing 8, the carbon nanotube 72 is inserted in the pore 81 of the nano size formed in the porosity silicon layer 71, respectively. A carbon nanotube can be arranged in this direction to the pore of nano size by distributing the carbon nanotube which had become hard with forming the pore of nano size by porosity with this operation gestalt to having been irrational as an emitter array since it was difficult to arrange in the said direction since the former and a carbon nanotube have the irregular direction of a tip and it usually exists in a lump, and an ethanol solution, and applying a supersonic wave.

[0053] Then, sample washing is performed and a carbon nanotube emitter array is formed by baking a sample at 250 degrees C. The anode electrode 9 is formed so that an emitter array may finally be countered.

[0054] The cross-section structure of the field emission mold cold cathode equipment manufactured according to the above process is SiO<sub>2</sub> on a silicon substrate 1. The film 2 and the gate layer 3 are formed, opening has the structure of having the porosity silicon layer 71, and the carbon nanotube 72 is arranged in the pore of porous nano order, respectively. Power is supplied through a silicon substrate 1 and this carbon nanotube array functions as field emission mold cold cathode.

[0055] Next, actuation of the field emission mold cold cathode equipment applied to this operation gestalt using drawing 9 is explained. As shown in drawing 9, by impressing a forward electrical potential difference to the gate layer 3 and the anode electrode 9, and impressing a negative electrical potential difference to a silicon substrate 1, an electron 91 is emitted from the tip of the carbon nanotube emitter array 72, and field emission is obtained. In this case, high current field emission can be performed from 100 in 1micrometerx1micrometer area to 1000 carbon nanotubes 72 being arranged.

[0056] (The 5th operation gestalt) Drawing 10 is the process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 5th operation gestalt of this invention. The field emission mold cold cathode equipment concerning this operation gestalt gives the same sign to the same configuration as the configuration shown in drawing 7 about the modification of the 4th operation gestalt, and omits the detailed explanation.

[0057] First, as shown in drawing 10 (a), it is thermal oxidation SiO<sub>2</sub> to a front face. The silicon substrate 1 in which the film 2 was formed is prepared. Next, as shown in drawing 10 (b), it is SiO<sub>2</sub> by patterning. Opening of the film 2 is carried out and a silicon substrate 1 is exposed.

[0058] Next, it is SiO<sub>2</sub> as shown in drawing 10 (c). The porosity silicon layer 101 is

formed in a silicon substrate 1 like the process of drawing 7 (c) using the same mask as the mask used for patterning of the film 2. Furthermore, as shown in drawing 11 (d), it is made to permeate into the ethanol solution with which the carbon nanotube mixed the sample which contains the porosity silicon layer 101 by the same approach as the process of drawing 7 (d), and by applying a supersonic wave, a carbon nanotube 72 is arranged to pore and the emitter array of a carbon nanotube 72 is formed. Next, it is SiO<sub>2</sub> by anodizing. An oxide film 111 is formed in the interface of the film 2 and a silicon substrate 1, and the interface of the porosity silicon layer 101 and a silicon substrate 1. [0059] Next, as shown in drawing 11 (e), the metallic materials 112, such as Cr, are formed by the spatter on SiO<sub>2</sub> film 2 including the porosity silicon layer 101. Furthermore, a glass substrate 113 is formed by electrostatic adhesion on this metallic material 112.

[0060] Next, as shown in drawing 11 (f), while leaving the several microns silicon substrate 1 and removing it, the oxide film 111 formed in the lower part of the porosity silicon layer 101 is removed. Furthermore, it leaves a carbon nanotube 72 and etchback etc. all removes the porosity silicon layer 101 alternatively. According to the above process, in the silicon gate, nothing and a carbon nanotube emitter array are imprinted by the projection from a metallic material 112, and a sample is imprinted for a silicon substrate 1 by the glass substrate 113. Finally, the anode electrode 9 is formed so that an emitter array may be countered.

[0061] In the field emission mold cold cathode equipment manufactured according to the above process, field emission is possible from a carbon nanotube emitter array by impressing a forward electrical potential difference to the gate electrode and the anode electrode 9 which consist of a silicon substrate 1.

[0062] Thus, according to this operation gestalt, while doing so the same effectiveness as the 4th operation gestalt, an emitter component with more high reinforcement is obtained by making a glass substrate 113 imprint a carbon nanotube array.

[0063] In addition, although the case where porosity silicon 101 was used was shown with this operation gestalt in order to create the pore of nano size, it is also possible to use the mold of an alumina in addition to porosity silicon. In this case, it is possible to use an aluminum substrate instead of a silicon substrate 1, to be able to form regular mold by anodization, and to arrange a carbon nanotube regularly. Moreover, it is also possible to use other semiconductor materials instead of porosity silicon 101. In this case, as for a semiconductor material, the thing of impurity doping of the arbitration of p mold and n mold is used. The size of the pore of porous nano order is controllable by it to arbitration from several nanometers to dozens of nano. The dimension of a carbon

nanotube can use the thing of the diameter from SABUNANOMETORU to dozens of nanometers.

[0064] This invention is not limited to the operation gestalt mentioned above. The nanotube or thin line which consists of a semi-conductor or a metal with a carbon nanotube or the same size as an emitter ingredient in this invention can be used. Moreover, although silicon is used as an ingredient of a substrate 1, an alumina can also be produced by anodic oxidation using aluminum, and the semi-conductor or metallic material which can carry out [ porosity ]-izing can also be used.

[0065]

[Effect of the Invention] Since the emitter array of the field emission mold which consists of a carbon nanotube is arranged and formed in the same direction according to this invention as explained in full detail above, a tip can be arranged and the stable high field emission current can be acquired.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] Drawing showing the situation of the strong magnetic field impression for arranging the spin direction of Fe dot concerning this operation gestalt.

[Drawing 3] The microphotography of the carbon nanotube manufactured by the manufacture approach concerning this operation gestalt.

[Drawing 4] The process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 2nd operation gestalt of this invention.

[Drawing 5] The process sectional view showing the manufacture approach of the switching element of the carbon nanotube array concerning the 3rd operation gestalt of this invention.

[Drawing 6] Drawing for explaining actuation of the switching element of the carbon nanotube array concerning this operation gestalt.

[Drawing 7] The height sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 4th operation gestalt of this

invention.

[Drawing 8] The circumference enlarged drawing of the porosity silicon concerning this operation gestalt.

[Drawing 9] Drawing for explaining actuation of the field emission mold cold cathode equipment concerning this operation gestalt.

[Drawing 10] The process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning the 5th operation gestalt of this invention.

[Drawing 11] The process sectional view showing the manufacture approach of the field emission mold cold cathode equipment concerning this operation gestalt.

[Drawing 12] The cross-sectional view showing the conventional field emission mold cold cathode whole configuration.

[Drawing 13] The microphotography in which the configuration of the conventional carbon nanotube is shown.

[Description of Notations]

1 -- Silicon substrate

2 -- SiO<sub>2</sub> Film

3 -- Gate layer

4 -- Resist

5 -- Fe thin film

6, 42, 51 -- Fe dot

7 -- Electromagnet

8, 52, 72 -- Carbon nanotube

9 -- Anode

41 -- Fe thin film

71,101 -- Porosity silicon layer

81 -- Pore

91 -- Electron

111 -- Oxide film

112 -- Metallic material

113 -- Glass substrate